

2. Виноградов А.М. Равновесные потенциалы вольфрама в расплаве $KCl - KF - WCl_6$ // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1981. № 5.

3. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БУТАНДИОЛА-1,4

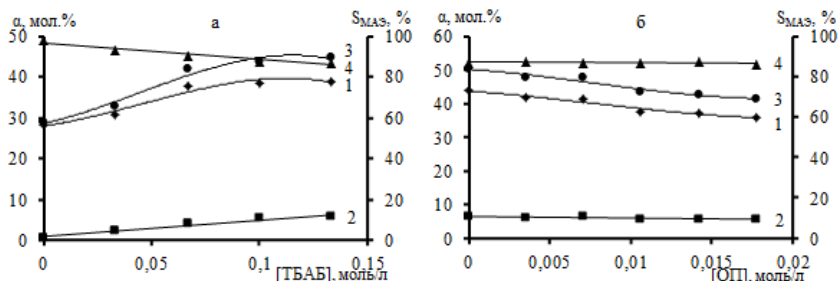
Чичигина Я.М., Киселев С.А.

Тюменский государственный университет
625003, Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Четвертичные аммонийные соли являются эффективными катализаторами реакции О-алкилирования диолов аллилхлоридом в условиях межфазного катализа. Они способствуют переносу алколюлят-иона в органическую фазу в составе ионного комплекса с четвертичным аммонийным катионом. Поверхностно-активные свойства аммонийных солей делают возможным протекание реакции на поверхности раздела фаз. Однако на ПРФ возможен перенос гидроксид-иона, в результате чего происходит гидролиз алкилирующего агента. В связи с этим возникает необходимость в поиске новых систем, обладающих более высокой каталитической активностью и селективностью.

Гетероциклические N-оксиды отвечает данным требованиям, отличаясь высокой эффективностью в ряде реакций. Однако их слабая поверхностная активность приводит к дополнительным энергетическим затратам для преодоления ПРФ. Кроме того, они частично локализуются в водной фазе, где не проявляют каталитической активности, что приводит к повышению расхода катализатора. Поэтому представляется целесообразным исследовать каталитическую активность данного типа катализаторов в присутствии аммонийных солей, способствующих образованию ПРФ и высаливанию N-оксидов в органическую фазу.

В настоящей работе изучена реакция алкилирования бутандиола-1,4 аллилхлоридом в двухфазной системе - органическая фаза (ОФ) / водный раствор щелочи (ВФ) в присутствии смеси катализаторов межфазного переноса бромид тетрабутиламмония (ТБАБ) и N-оксид пиридина (PNO). Исследование проводилось в 2 вариантах: а) при постоянной концентрации PNO (0,018 моль/л) увеличивали концентрацию ТБАБ, б) при постоянной концентрации ТБАБ (0,17 моль/л) увеличивали концентрацию PNO.



Зависимость конверсии бутандиола в моно-(1), диаллиловый эфиры (2), общей конверсии (3) и селективности образования моноаллилового эфира (4) от а) концентрации ТБАБ при постоянной концентрации ОП (0,1774 моль/л); б) концентрации ОП при постоянной концентрации ТБАБ (0,1667 моль/л) $n_{БД}=0,018$ моль, $n_{АХ}=0,018$ моль, $n_{КОН}=0,026$ моль, $t=50$ °С, $\omega=800$ об/мин, $V_{ОФ}=3$ мл, $V_{ПФ}=4$ мл

Как видно, повышение содержания ТБАБ в смеси приводит к значительному увеличению выходов продуктов реакции, что обусловлено, прежде всего, эмульгирующими свойствами катализатора. В смеси ТБАБ-РНО не наблюдается синергетического эффекта, способствующего повышению эффективности алкилирования. Напротив, при совместном присутствии в системе двух катализаторов происходит взаимное подавление каталитической активности. К такому эффекту приводит возможная реакция промежуточных комплексов катализаторов между собой и эффекты высаливания, оказывающие существенное влияние на перенос активных комплексов с катализаторами через ПРФ. Вследствие образования каталитических комплексов как в водной, так и в органической фазах, снижающих взаимную растворимость, в системе появляется мезофаза, приводящая к диффузионным осложнениям.

МЕХАНИЗМ ЗАМЕЩЕНИЯ H^+/K^+ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.

Челябинский государственный университет

454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Ионообменные материалы на основе оксидов сурьмы находят применение в качестве эффективных сорбентов щелочных и щелочно-земельных металлов. В литературе уделено большое внимание расчёту ионообменной ёмкости, исследованию структурных параметров поли-